

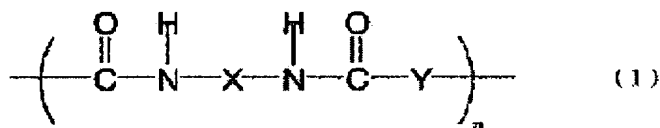
PLASTIC MATERIAL FOR OPTICAL GUIDED WAVE PATH

Patent number: JP2002173532
Publication date: 2002-06-21
Inventor: OOTSUKI TOMOHITO; FUJIWARA MAKOTO
Applicant: SUMITOMO BAKELITE CO LTD
Classification:
- **international:** C08G73/22; G02B6/12
- **european:**
Application number: JP20010097489 20010329
Priority number(s):

Abstract of JP2002173532

PROBLEM TO BE SOLVED: To produce a plastic material for optical guided wave path that has excellent electric properties, heat resistance and transparency and can realize a large area size at low cost.

SOLUTION: The objective plastic material for optical guided wave path characteristically comprises a polybenzoxazole resin having a chemical structure of a ring-closed polybenzoxazole precursor having the recurring units represented by general formula (1) (wherein n is an integer of 1-1,000, X and Y mean each a divalent organic group and at least one includes fluorine).



Data supplied from the **esp@cenet** database - Patent Abstracts of Japan

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2002-173532

(P2002-173532A)

(43) 公開日 平成14年6月21日 (2002.6.21)

(51) Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テームト* (参考)
C 0 8 G 73/22		C 0 8 G 73/22	2 H 0 4 7
G 0 2 B 6/12		G 0 2 B 6/12	N 4 J 0 4 3

審査請求 未請求 請求項の数3 O L (全 11 頁)

(21) 出願番号	特願2001-97489 (P2001-97489)	(71) 出願人	000002141 住友ベークライト株式会社 東京都品川区東品川2丁目5番8号
(22) 出願日	平成13年3月29日 (2001.3.29)	(72) 発明者	大槻 智仁 東京都品川区東品川2丁目5番8号 住友 ベークライト株式会社内
(31) 優先権主張番号	特願2000-300726 (P2000-300726)	(72) 発明者	藤原 誠 東京都品川区東品川2丁目5番8号 住友 ベークライト株式会社内
(32) 優先日	平成12年9月29日 (2000.9.29)		
(33) 優先権主張国	日本 (J P)		

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 プラスチック光導波路用材料

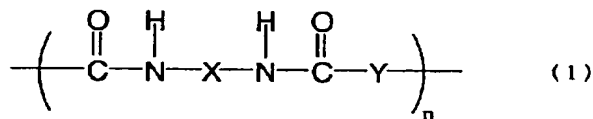
(57) 【要約】

【課題】 電気特性、耐熱性、及び透明性に優れ、低価格で、大面積化を実現することができるプラスチック光導波路用材料を提供する。

【課題手段】 一般式(1)で表される繰り返し単位を*

* 有するポリベンゾオキサゾール前駆体を閉環した構造を有するポリベンゾオキサゾール樹脂からなるなることを特徴とする光通信用のプラスチック光導波路用材料。

【化1】



(式(1)中、nは1~1000までの整数を示し、X及びYは、2価の有機基を示し、少なくとも一方にフッ

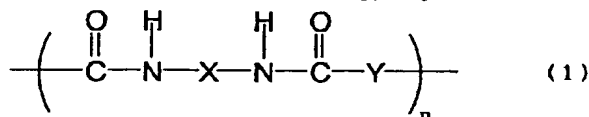
素を含む。)

【特許請求の範囲】

【請求項1】 一般式(1)で表される構造を有する含フッ素ポリベンゾオキサゾール前駆体を閉環させた含フッ素

* ッ素ポリベンゾオキサゾール樹脂からなることを特徴とする光通信用のプラスチック光導波路用材料。

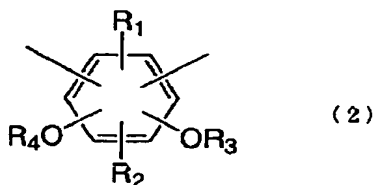
【化1】



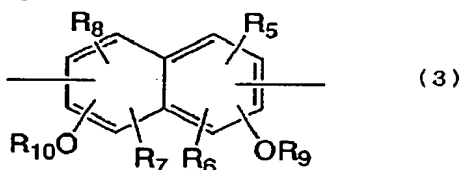
(式中、 n は1~1000までの整数を示し、 X 及び Y は、2価の有機基を示し、少なくとも一方にフッ素を含む。)

【請求項2】 一般式(1)中の X が、一般式(2)~(4)から選ばれることを特徴とする請求項1記載の光通信用のプラスチック光導波路用材料。

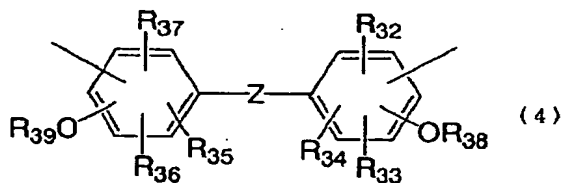
【化2】



【化3】



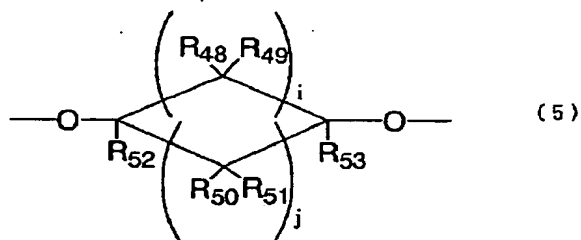
【化4】



式(2)~(4)中、 R_1 、 R_5 、及び R_{12} は、フッ素またはフッ素を有する1価の有機基であり、 R_2 、 R_6 、 R_7 、 R_8 、 R_{11} 、 R_{13} 、 R_{14} 、 R_{15} 、 R_{16} 及び R_{17} は、水素、フッ素またはフッ素を有する1価の有機基であり、互いに同じであっても異なっても良く、 R_3 、 R_4 、 R_9 、 R_{10} 、 R_{18} 、 R_{19} は、水素または1価の有機基であり、互いに同じであっても異なっても良い。 Z は、単結合、 $-\text{O}-$ 、 $-\text{SO}_2-$ 又は式(5)、式(6)で表される構造の2価の有機基を示し、前記2価の有機基は、フッ素を含んでも良い。また、式(2)~(4)中の2個のOR基は、式(1)中のアミド基とOR基が、それぞれ芳香族基の隣り合った炭素に結合しているものを表す。

【化5】

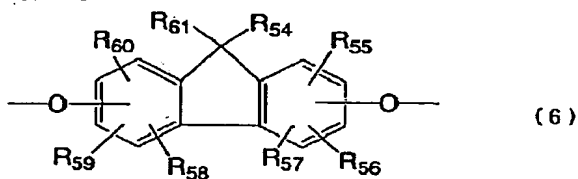
10



20

式(5)中、 R_{48} 、 R_{49} 、 R_{50} 、 R_{51} 、 R_{52} 及び R_{53} はフッ素またはフルオロアルキル基であり互いに同じであっても異なってもよい。 i は1~8までの整数、 j は0~7までの整数で、かつ $i+j \leq 8$ をみたすものとする。

【化6】



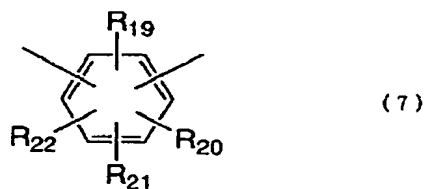
30

式(6)中、 R_{54} 、 R_{55} 、 R_{56} 、 R_{57} 、 R_{58} 、 R_{59} 、 R_{60} 及び R_{61} は、水素、フッ素またはフッ素を有する1価の有機基であり、互いに同じであっても異なっても良い。

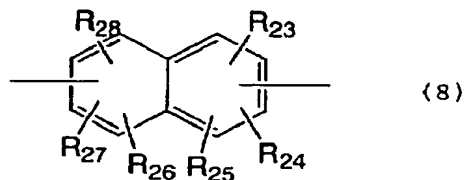
【請求項3】 一般式(1)中の Y が、一般式(7)~(9)から選ばれることを特徴とする請求項1記載の光通信用のプラスチック光導波路用材料。

【化7】

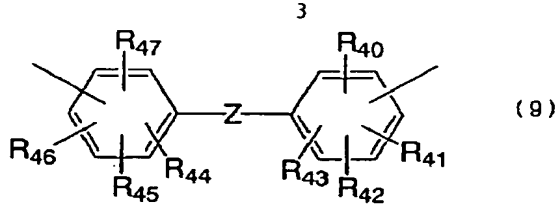
40



【化8】

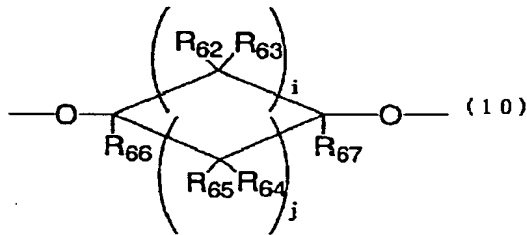


【化9】



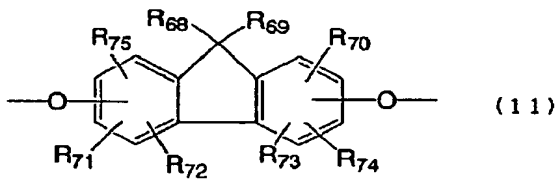
式(7)～(9)中、 R_{19} 、 R_{23} 、及び R_{40} は、フッ素またはフッ素を有する1価の有機基であり、 R_{20} 、 R_{21} 、 R_{22} 、 R_{24} 、 R_{25} 、 R_{26} 、 R_{27} 、 R_{28} 、 R_{41} 、 R_{42} 、 R_{43} 、 R_{44} 、 R_{45} 及び R_{46} は、水素、フッ素またはフッ素を有する1価の有機基であり、互いに同じであっても異なっても良い。 Z は、単結合、 $-O-$ 、 $-SO_2-$ 又は式(10)、式(11)で表される構造の2価の有機基を示し、前記2価の有機基は、フッ素を含んでいても良い。

【化10】



式(10)中、 R_{62} 、 R_{63} 、 R_{64} 、 R_{65} 、 R_{66} 及び R_{67} はフッ素またはフルオロアルキル基であり互いに同じであっても異なってもよい。 i は1～8までの整数、 j は0～7までの整数で、かつ $i + j \leq 8$ をみたすものとする。

【化11】



式(11)中、 R_{68} 、 R_{69} 、 R_{70} 、 R_{71} 、 R_{72} 、 R_{73} 、 R_{74} 、及び R_{75} は、水素、フッ素またはフッ素を有する1価の有機基であり、互いに同じであっても異なっても良い。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、耐熱性、電気特性に、機械特性、物理特性に優れたプラスチック光導波路用材料に関するものであり、詳しくはレーザー光などを低損失で結合伝送するプラスチック光導波路を用いたインターコネクション・光通信デバイス等に適用することができる。

【0002】

【従来の技術】従来、光導波路材料としては、ガラス（石英）やプラスチックなどの材料が検討されている。そのうち、石英で構成した光導波路は、低損失および高耐熱性などの利点を有するため、光ファイバーや光インターコネクション・光通信デバイスなどの分野に置いて数多く検討され実際に利用されている。

【0003】一方、プラスチックで構成された光導波路は、石英光導波路よりも作成および大面積化が容易であり、ポリメチルメタクリレート、ポリカーボネートおよび紫外線硬化型樹脂などのポリマーを用いたプラスチック光導波路が検討されている。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】しかしながら、上記した従来の石英光導波路では、作製に長い工程を要するため、本質的に低価格化は困難である。また、製作プロセスに置いて1000℃前後の高熱処理を要するため、電気回路基板との融合性が悪いという大面積化が困難である問題があった。

【0005】また、ポリメタクリレート、ポリカーボネートもしくは紫外線硬化型樹脂で構成したプラスチック光導波路では、その構成材料の耐熱性は、100℃前後であるため使用環境が限定されると共に、実装回路として組み込むためには数百度のハンダ工程を通過することが必要となり、電気回路基板との融合性が悪くなるという問題があった。

【0006】また、プラスチック材料でありながら300℃以上の耐熱性を有するポリイミドをプラスチック光導波路に用いようとする試みも一部でなされているが、現状のポリイミドでは、その特異な分子構造のため、構造に起因する吸収による光損失がはなはだ大きく、光導波路には適さないという問題があった。また、ポリイミド樹脂において、その構造から結晶性の高い樹脂があり、膜厚が薄い場合は影響が少ないが、導波路に使用する膜厚になると、その結晶性の高さから膜が脆くなる場合や、屈折率が変化することがある。

【0007】そこで、本発明は、電気特性、耐熱性、及び透明性に優れ、低価格で、大面積化を実現することができるプラスチック光導波路用材料を提供することにある。

【0008】

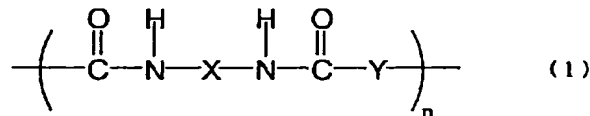
【課題を解決するための手段】本発明者らは、前記従来の問題点を鑑み、鋭意検討を重ねた結果、一般式(1)で表される繰り返し単位を有するポリベンゾオキサゾール前駆体を閉環した構造を有するポリベンゾオキサゾール樹脂からなることを特徴とする光通信用のプラスチック光導波路用材料を見だし、本発明を完成するに至った。

【0009】

【化12】

5

6

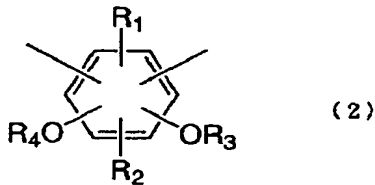


式(1)中、 n は1~1000までの整数を示し、 X 及び Y は、2価の有機基を示し、少なくとも一方にフッ素を含む。)

【0010】又、式(1)中の構造 X が、一般式(2)~(4)で表される構造から選ばれることを特徴とする前記光通信用のプラスチック光導波路用材料、

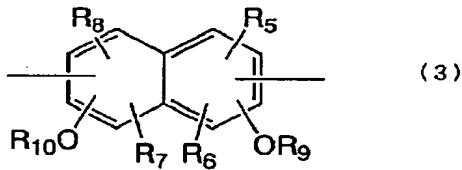
【0011】

【化13】



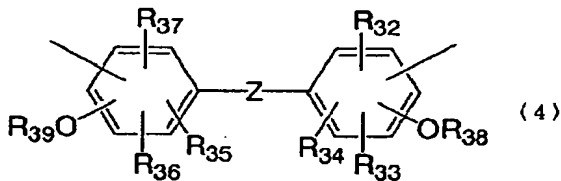
【0012】

【化14】



【0013】

【化15】

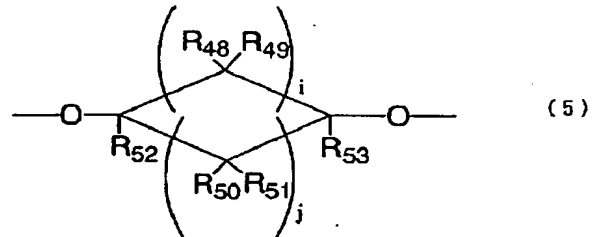


【0014】式(2)~(4)中、 R_1 、 R_2 、及び R_3 は、フッ素またはフッ素を有する1価の有機基であり、 R_4 、 R_5 、 R_6 、 R_7 、 R_8 、 R_9 、 R_{10} 、 R_{11} 、 R_{12} 、 R_{13} 、 R_{14} 、 R_{15} 、 R_{16} 、 R_{17} 、 R_{18} 、 R_{19} 、 R_{20} 、 R_{21} 、 R_{22} 、 R_{23} 、 R_{24} 、 R_{25} 、 R_{26} 、 R_{27} 、 R_{28} 、 R_{29} 、 R_{30} 、 R_{31} 、 R_{32} 、 R_{33} 、 R_{34} 、 R_{35} 、 R_{36} 、 R_{37} 、 R_{38} 、 R_{39} は、水素、フッ素またはフッ素を有する1価の有機基であり、互いに同じであっても異なっても良く、 R_{40} 、 R_{41} 、 R_{42} 、 R_{43} 、 R_{44} 、 R_{45} 、 R_{46} 、 R_{47} 、 R_{48} 、 R_{49} 、 R_{50} 、 R_{51} 、 R_{52} 、 R_{53} 、 R_{54} 、 R_{55} 、 R_{56} 、 R_{57} 、 R_{58} 、 R_{59} 、 R_{60} 、 R_{61} 、 R_{62} 、 R_{63} 、 R_{64} 、 R_{65} 、 R_{66} 、 R_{67} 、 R_{68} 、 R_{69} 、 R_{70} 、 R_{71} 、 R_{72} 、 R_{73} 、 R_{74} 、 R_{75} 、 R_{76} 、 R_{77} 、 R_{78} 、 R_{79} 、 R_{80} 、 R_{81} 、 R_{82} 、 R_{83} 、 R_{84} 、 R_{85} 、 R_{86} 、 R_{87} 、 R_{88} 、 R_{89} 、 R_{90} 、 R_{91} 、 R_{92} 、 R_{93} 、 R_{94} 、 R_{95} 、 R_{96} 、 R_{97} 、 R_{98} 、 R_{99} は、水素または1価の有機基であり、互いに同じであっても異なっても良い。 Z は、単結合、 $-O-$ 、 $-SO_2-$ 又は式(5)、式(6)で表される構造の2価の有機基を示し、前記2価の有機基は、フッ素を含んでいても良い。また、式(2)~(4)中の2個のOR基は、式(1)中のアミド基とOR基が、それぞれ芳香族基の隣り合った炭素に結合しているものを表す。

【0015】

【化16】

10

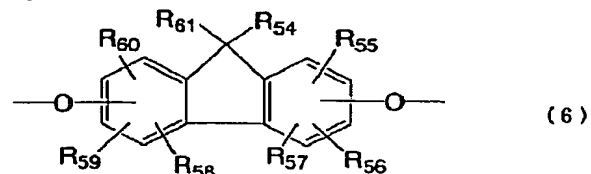


式(5)中、 R_{48} 、 R_{49} 、 R_{50} 、 R_{51} 、 R_{52} 及び R_{53} はフッ素またはフルオロアルキル基であり互いに同じであっても異なってもよい。 i は1~8までの整数、 j は0~7までの整数で、かつ $i+j \leq 8$ をみたすものとする。

【0016】

【化17】

20



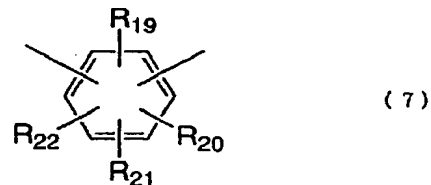
【0017】式(6)中、 R_{54} 、 R_{55} 、 R_{56} 、 R_{57} 、 R_{58} 、 R_{59} 、 R_{60} 及び R_{61} は、水素、フッ素またはフッ素を有する1価の有機基であり、互いに同じであっても異なっても良い。

30

【0018】また、式(1)中の構造 Y が、一般式(7)~(9)で表される構造から選ばれることを特徴とする前記光通信用のプラスチック光導波路用材料である。

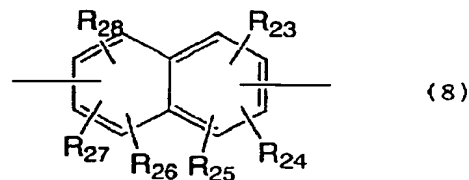
【0019】

【化18】



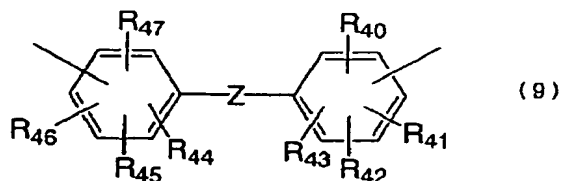
【0020】

【化19】



50 【0021】

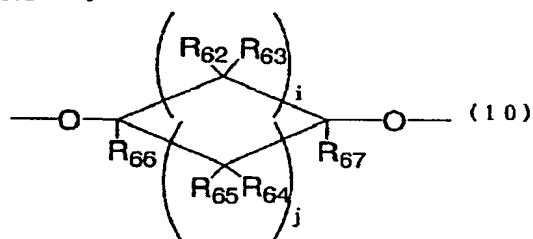
【化20】



【0022】式(7)～(9)中、 R_{19} 、 R_{21} 、及び R_{40} は、フッ素またはフッ素を有する1価の有機基であり、 R_{10} 、 R_{21} 、 R_{22} 、 R_{24} 、 R_{25} 、 R_{26} 、 R_{27} 、 R_{28} 、 R_{31} 、 R_{32} 、 R_{33} 、 R_{34} 、 R_{35} 、 R_{36} 及び R_{37} は、水素、フッ素またはフッ素を有する1価の有機基であり、互いに同じであっても異なっても良い。Zは、単結合、 $-O-$ 、 $-SO_2-$ 又は式(10)、式(11)で表される構造の2価の有機基を示し、前記2価の有機基は、フッ素を含んでいても良い。

【0023】

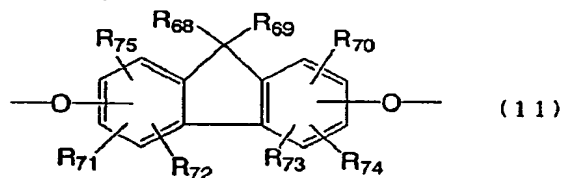
【化21】



【0024】式(10)中、 R_{62} 、 R_{63} 、 R_{64} 、 R_{65} 、 R_{66} 及び R_{67} はフッ素またはフルオロアルキル基であり互いに同じであっても異なってもよい。 i は1～8までの整数、 j は0～7までの整数で、かつ $i+j \leq 8$ をみたすものとする。

【0025】

【化22】



式(11)中、 R_{68} 、 R_{69} 、 R_{70} 、 R_{71} 、 R_{72} 、 R_{73} 、 R_{74} 、 R_{75} 、及び R_{76} は、水素、フッ素またはフッ素を有する1価の有機基であり、互いに同じであっても異なってもよい。

【0026】

【発明の実施の形態】本発明に用いるポリベンゾオキサゾール前駆体は、ビスアミノフェノール化合物もしくはジアミノジヒドロキシ化合物、またはそれらのエステル化合物やエーテル化合物などの誘導体とジカルボン酸とか、酸クロリド法、活性化エステル法またはポリリン酸もしくはジシクロヘキシルカルボジイミド等の脱水縮合

剤の存在下での縮合反応等の方法により得ることができる。

【0027】本発明に用いるジアミノジヒドロキシ化合物の例で、特に式(2)を構成するものとしては、1,3-ジアミノ-4,6-ジヒドロキシジフルオロベンゼン、1,4-ジアミノ-3,6-ジヒドロキシジフルオロベンゼン、1,4-ジアミノ-2,3-ジヒドロキシジフルオロベンゼン、1,2-ジアミノ-3,6-ジヒドロキシジフルオロベンゼン、1-トリフルオロメチル-2,4-ジアミノ-3,5-ジヒドロキシベンゼン、1-トリフルオロメチル-2,5-ジアミノ-3,6-ジヒドロキシベンゼン、1-トリフルオロメチル-2,4-ジアミノ-3,5-ジヒドロキシフルオロベンゼン、1-トリフルオロメチル-2,5-ジアミノ-3,6-ジヒドロキシフルオロベンゼン、1,4-ビス(トリフルオロメチル)-2,5-ジアミノ-3,6-ジヒドロキシベンゼン、1-ペンタフルオロエチル-2,5-ジアミノ-3,6-ジヒドロキシベンゼン、1-パーフルオロシクロヘキシル-2,5-ジアミノ-3,6-ジヒドロキシベンゼン、1,3-ジアミノ-4,6-ジエトキシジフルオロベンゼン等を挙げることができ、またこれらのエステル化合物やエーテル化合物などの誘導体を挙げることができるが、これらに限定されるものではない。これらのジアミノジヒドロキシ化合物は単独、または組み合わせて使用することができる。

【0028】本発明に用いるジアミノジヒドロキシ化合物の例で、特に式(3)を構成するものとしては、2,7-ジアミノ-3,6-ジヒドロキシテトラフルオロナフタレン、2,6-ジアミノ-3,7-ジヒドロキシテトラフルオロナフタレン、1,6-ジアミノ-2,5-ジヒドロキシテトラフルオロナフタレン、3,6-ジアミノ-2,5-ジヒドロキシテトラフルオロナフタレン、2,7-ジアミノ-1,8-ジヒドロキシテトラフルオロナフタレン、1-トリフルオロメチル-3,6-ジアミノ-2,7-ジヒドロキシナフタレン、1,5-ビス(トリフルオロメチル)-3,7-ジアミノ-2,6-ジヒドロキシナフタレン、1-トリフルオロメチル-3,6-ジアミノ-2,5-ジヒドロキシナフタレン、1-ペンタフルオロエチル-3,6-ジアミノ-2,7-ジヒドロキシナフタレン、1-パーフルオロシクロヘキシル-3,6-ジアミノ-2,7-ジヒドロキシナフタレン、1,5-ビス(トリフルオロメチル)-3,7-ジアミノ-2,6-ジヒドロキシジフルオロナフタレン、2,6-ジアミノ-3,7-ジエトキシテトラフルオロナフタレン、1,4,5,8-тетра(トリフルオロメチル)-2,7-ジアミノ-3,6-ジヒドロキシナフタレン等を挙げることができ、またこれらのエステル化合物やエーテル化合物などの誘導体を挙げることができるが、これらに限定されるものではない。これらのジアミノジヒドロキシ化合物は単独、または

ルフェニル)ヘキサフルオロプロパン、2,2-ビス

(3-アミノ-4-ヒドロキシフェニル) プロパン、

2, 2-ビス(4-アミノ-3-ヒドロキシフェニル)プロパン, 2, 2-ビス(3-アミノ-4-ヒドロキシフェニル)ヘキサフルオロプロパン, 2, 2-ビス(4-アミノ-3-ヒドロキシフェニル)ヘキサフルオロプロパン, 4, 4'-ビス(3-アミノ-4-ヒドロキシフェノキシ)オクタフルオロビフェニル, 4, 4'-ビス(4-アミノ-3-ヒドロキシフェノキシ)オクタフルオロビフェニル, 2, 2-ビス(3-アミノ-4-ヒドロキシ-5-ペンタフルオロフェニル)ヘキサフルオロプロパン等が挙げられるが、これらに限定されるものではない。これらのビスアミノフェノール化合物は単独、または組み合わせて使用することができる。

【0030】また、2,2-ビス(3-アミノ-4-ヒドロキシフェニル)プロパン、2,2-ビス(4-アミノ-3-ヒドロキシフェニル)プロパン、2,2-ビス(3-アミノ-4-ヒドロキシ-2-トリフルオロメチルフェニル)プロパン、2,2-ビス(4-アミノ-3-ヒドロキシ-2-トリフルオロメチルフェニル)プロパン、2,2-ビス(3-アミノ-4-ヒドロキシ-5-トリフルオロメチルフェニル)プロパン、2,2-ビス(4-アミノ-3-ヒドロキシ-5-トリフルオロメチルフェニル)プロパン、2,2-ビス(3-アミノ-4-ヒドロキシ-6-トリフルオロメチルフェニル)プロパン、2,2-ビス(4-アミノ-3-ヒドロキシ-6-トリフルオロメチルフェニル)プロパン、2,2-ビス(3-アミノ-4-ヒドロキシ-2-トリフルオロメチルフェニル)ヘキサフルオロプロパン、2,2-ビス(4-アミノ-3-ヒドロキシ-2-トリフルオロメチルフェニル)ヘキサフルオロプロパン、2,2-ビス(3-アミノ-4-ヒドロキシ-5-トリフルオロメチルフェニル)ヘキサフルオロプロパン、2,2-ビス(4-アミノ-3-ヒドロキシ-5-トリフルオロメチルフェニル)ヘキサフルオロプロパン、2,2-ビス(3-アミノ-4-ヒドロキシ-6-トリフルオロメチルフェニル)ヘキサフルオロプロパン、2,2-ビス(4-アミノ-3-ヒドロキシ-6-トリフルオロメチルフェニル)ヘキサフルオロプロパン、

1, 2-ビス(4-アミノ-3-ヒドロキシフェニノキシ)テトラフルオロシクロブタン、1, 2-ビス(3-アミノ-4-ヒドロキシフェニノキシ)テトラフルオロシクロブタン、1, 2-ビス(4-アミノ-3-ヒドロキシフェニノキシ)ヘキサフルオロシクロブタン、1, 2-ビス(3-アミノ-4-ヒドロキシフェニノキシ)ヘキサフルオロシクロブタン、1, 3-ビス(4-アミノ-3-ヒドロキシフェニノキシ)ヘキサフルオロシクロブタン、1, 3-ビス(3-アミノ-4-ヒドロキシフェニノキシ)ヘキサフルオロシクロブタン、1, 2-ビス(4-アミノ-3-ヒドロキシフェニノキシ)オクタフルオロシクロヘキサン、1, 2-ビス(3-アミノ-4-ヒドロキシフェニノキシ)オクタフルオロシクロヘキサン、1, 3-ビス(4-アミノ-3-ヒドロキシフェニノキシ)オクタフルオロシクロヘキサン、1, 3-ビス(3-アミノ-4-ヒドロキシフェニノキシ)オクタフルオロシクロヘキサン、1, 2-ビス(4-アミノ-3-ヒドロキシフェニノキシ)デカルオロシクロヘキサン、1, 2-ビス(3-アミノ-4-ヒドロキシフェニノキシ)デカルオロシクロヘキサン、1, 3-ビス(4-アミノ-3-ヒドロキシフェニノキシ)デカルオロシクロヘキサン、1, 3-ビス(3-アミノ-4-ヒドロキシフェニノキシ)デカルオロシクロヘキサン、1, 4-ビス(4-アミノ-3-ヒドロキシフェニノキシ)デカルオロシクロヘキサン、1, 4-ビス(3-アミノ-4-ヒドロキシフェニノキシ)デカルオロシクロヘキサン等が挙げられるが、これらに限定されるものではない。これらのビスアミノフェノール化合物は単独、または組み合わせて使用することができる。

2, 6-ビス(4-アミノ-3-ヒドロキシ-フェニ
キシ)オクタフルオロフルオレン、2, 6-ビス(3-
アミノ-4-ヒドロキシ-フェニキシ)オクタフルオ

ロフルオレン、2, 7-ビス(4-アミノ-3-ヒドロキシ-フェニノキシ)オクタフルオロフルオレン、2, 7-ビス(3-アミノ-4-ヒドロキシ-フェニノキシ)オクタフルオロフルオレン、3, 6-ビス(4-アミノ-3-ヒドロキシ-フェニノキシ)オクタフルオロフルオレン、3, 6-ビス(3-アミノ-4-ヒドロキシ-フェニノキシ)オクタフルオロフルオレン、4, 6-ビス(4-アミノ-3-ヒドロキシ-フェニノキシ)オクタフルオロフルオレン等が挙げられるが、これらに限定されるものではない。これらのビスアミノフェノール化合物は単独、または組み合わせて使用することができる。

【0033】また、本発明に用いるポリベンゾオキサゾール前駆体において、式(2)及び式(3)で表される構造を有するジアミノジヒドロキシ化合物や式(4)～(6)で表される構造を有するビスアミノフェノール化合物から1種、または2種、あるいは、それぞれ1種以上混合して用いることが出来る。

【0034】前記ジアミノジヒドロキシ化合物以外にも、芳香族ジアミノジヒドロキシ化合物の例を挙げると、3, 3'-ジアミノ-4, 4'-ジヒドロキシビフェニル、4, 4'-ジアミノ-3, 3'-ジヒドロキシビフェニル、3, 3'-ジアミノ-4, 4'-ジヒドロキシビフェニル、4, 4'-ジアミノ-3, 3'-ジヒドロキシビフェニル、ビス(3-アミノ-4-ヒドロキシフェニル)エーテル、ビス(3-アミノ-4-ヒドロキシフェニル)スルフィド、ビス(3-アミノ-4-ヒドロキシフェニル)ケトン、ビス(3-アミノ-4-ヒドロキシフェニル)スルホン、2, 2'-ビス(3-アミノ-4-ヒドロキシフェニル)プロパン、等であり、またこれらのエステル化合物やエーテル化合物などの誘導体を挙げることができるが、これらに限られるものではない。

【0035】本発明では、フッ素を含まない前記化合物は、フッ素を含む前記化合物と併用するか、フッ素含有ジカルボン酸と組み合わせて用いられる。また2種類以上の芳香族ジアミノジヒドロキシ化合物を組み合わせて使用することも可能である。また、これらは、式(2)～(5)を構成する前記ビスアミノフェノール化合物やジアミノジヒドロキシ化合物と、得られる樹脂の性能を損なわない範囲で併用することも可能である。

【0036】本発明に用いるジカルボン酸として、代表的には式(7)～(11)の構造を有するが、それらの例を挙げるとイソフタル酸、テレフタル酸、2-フルオロイソフタル酸、3-フルオロフタル酸、2-フルオロテレフタル酸、2, 4, 5, 6-テトラフルオロイソフタル酸、3, 4, 5, 6-テトラフルオロフタル酸、4, 4'-ヘキサフルオロイソプロピリデンジフェニル-1, 1'-ジカルボン酸、パーフルオロスベリン酸、2, 2'-ビス(トリフルオロメチル)-4, 4'-ビフェニレンジカルボン酸、4, 4'-オキシビス安息香

酸、2, 3, 4, 6, 7, 8-ヘキサフルオロナフタレン-1, 5-ジカルボン酸、2, 3, 4, 5, 7, 8-ヘキサフルオロナフタレン-1, 6-ジカルボン酸、1, 3, 4, 5, 7, 8-ヘキサフルオロナフタレン-2, 6-ジカルボン酸、1-トリフルオロメチルナフタレン-2, 6-ジカルボン酸、1, 5-ビス(トリフルオロメチル)ナフタレン-2, 6-ジカルボン酸、1-ペンタフルオロエチルナフタレン-2, 6-ジカルボン酸、1-トリフルオロメチルナフタレン-3, 7-ジカルボン酸、1, 5-ビス(トリフルオロメチル)ナフタレン-3, 7-ジカルボン酸、1-ペンタフルオロエチルナフタレン-3, 7-ジカルボン酸、1-ウンデカフルオロシクロヘキシルナフタレン-3, 7-ジカルボン酸、1-トリフルオロメチル-2, 4, 5, 6, 8-ペンタフルオロナフタレン-3, 7-ジカルボン酸、1-ビス(トリフルオロメチル)メトキシ-2, 4, 5, 6, 8-ペンタフルオロナフタレン-3, 7-ジカルボン酸、1, 5-ビス(トリフルオロメチル)-2, 4, 6, 8-テトラフルオロナフタレン-3, 7-ジカルボン酸、1, 5-ビス[ビス(トリフルオロメチル)メトキシ]-2, 4, 6, 8-テトラフルオロナフタレン-3, 7-ジカルボン酸、テトラフルオロプロピレン-1, 2-ジカルボン酸、ヘキサフルオロシクロブチレン-1, 3-ジカルボン酸、デカフルオロシクロヘキシル-1, 2-ジカルボン酸、デカフルオロシクロヘキシル-1, 3-ジカルボン酸、デカフルオロシクロヘキシル-1, 4-ジカルボン酸、オクタシクロペンチレン-1, 3-ジカルボン酸、オクタシクロペンチレン-1, 2-ジカルボン酸、オクタフルオロフルオレニレン-3, 6-ジカルボン酸、オクタフルオロフルオレニレン-3, 5-ジカルボン酸、オクタフルオロフルオレニレン-4, 5-ジカルボン酸、オクタフルオロフルオレニレン-4, 6-ジカルボン酸、オクタフルオロフルオレニレン-2, 6-ジカルボン酸、オクタフルオロフルオレニレン-2, 7-ジカルボン酸等を挙げることができるが、これらに限定されるものではない。これらのジカルボン酸は単独、または組み合わせて使用することができる。本発明では、フッ素を含まないジカルボン酸は、少なくとも1種のフッ素含有ビスアミノフェノール化合物やフッ素含有ジアミノジヒドロキシ化合物と併用しなければならない。

【0037】本発明に用いるポリベンゾオキサゾール前駆体製造方法の中で、酸クロリド法による合成の例を挙げると、まず前記ジカルボン酸を、N, N-ジメチルホルムアミド等の触媒存在下、過剰量の塩化チオニルと、室温から75℃で反応させ、過剰の塩化チオニルを加熱及び減圧により留去する。その後残査をヘキサン等の溶媒で再結晶することにより、酸クロリドであるジカルボン酸クロリドを得ることができる。次いで前記ビスアミノフェノール化合物及び/またはジアミノジヒドロキシ

化合物を、通常N-メチル-2-ピロリドン等の極性溶媒に溶解し、ピリジン等の酸受容剤存在下で、ジカルボン酸クロリドと、-30℃から室温で反応することによりポリベンゾオキサゾール前駆体を得ることができる。

【0038】本発明において、ポリベンゾオキサゾール樹脂は、このようにして得られたポリベンゾオキサゾール前駆体を、従来法の通り、加熱または脱水剤で処理することにより、閉環反応して得ることができる。このポリベンゾオキサゾール前駆体又は樹脂に、必要により、各種添加剤として、界面活性剤やカップリング剤等を添加して用いることができる。

【0039】また、本発明におけるポリベンゾオキサゾール樹脂の前駆体は、一般式(1)のXの構造を表す一般式(2)～(4)において、R₁もしくはR₂の少なくとも一方、R₃もしくはR₄の少なくとも一方、R₅もしくはR₆の少なくとも一方が、Hである場合は、感光剤としてのナフトキノンジアド化合物と一緒に用いることで、ポジ型の感光性樹脂組成物として、一般式(1)のXの構造を表す一般式(2)～(4)において、R₁もしくはR₂の少なくとも一方、R₃もしくはR₄の少なくとも一方、R₅もしくはR₆の少なくとも一方、R₇もしくはR₈の少なくとも一方が、メタクリロイル基のような光架橋性基を有する基である場合は、光開始剤を用いることでネガ型感光性樹脂組成物として用いることが可能である。

【0040】本発明のプラスチック光導波路用材料は、一般に製造されている基板上のシングルモード光導波路と同様の構造に適用できる。例えば、スラブ型、リッジ型、埋め込み型等がある。

【0041】前記光導波路構造の内、埋め込み型シングルモード光導波路の製造方法について、図1を参照しつつ説明する。まず、シリコン等の基板1の上に下部クラッド用として、本発明の光導波路用材料のポリベンゾオキサゾールの前駆体溶液を、スピンコート等の方法により塗布し、これを加熱等により硬化して閉環し樹脂とした下部クラッド層2を得る。次に、この上に下部クラッド層として用いた前記ポリベンゾオキサゾールより、屈折率が高い本発明の光導波路用材料のポリベンゾオキサゾールの前駆体溶液を用いて、前記下部クラッド層2を形成したときと同様の方法により、コア層3を形成する。次に、この上にコアパターンを形成するためのマスク層4を形成する(図1(a))。マスク層用材料としては、Al、Ti等の金属、SiO₂、スピオングラス(SOG)、Si含有レジスト、感光性ポリベンゾオキサゾール等を用いることができる。

【0042】次いで、マスク層4の上に、レジストを塗布して、ブリーク、露光、現像、アフターブリークを行い、パターンニングされたレジスト層5を得る(図1(b))。

次に、レジスト層5で保護されていないマスク層4をエッチングで除去(図1(c))した後、レジスト層5をエッチング液で除去し、マスク層4でコア層

3のポリベンゾオキサゾールをドライエッチングにより除去する(図1(d))。マスク層4にSi含有レジストや感光性ポリベンゾオキサゾールを用いた場合には、フォトレジストを使用する必要はない。

【0043】次に、残ったマスク層4を、ドライエッチングやはく離液を用いることにより除去する。(図1(e))。更に、この上に、前記下部クラッド材に用いたのと同じ本発明の光導波路用材料であるポリベンゾオキサゾール前駆体を、スピンコート等で塗布して、上部クラッド層6を形成し、これを加熱など硬化して閉環し樹脂とした上部クラッド層6を得る(図1(f))。このようにして、光損失等の光導波路特性の良好なポリベンゾオキサゾール樹脂からなるシングルモード光導波路を作製できる。

【0044】本発明のプラスチック光導波路用材料である含フッ素ポリベンゾオキサゾール、ポリベンゾオキサゾール共重合体及び混合物の前駆体溶液を閉環させた含フッ素ポリベンゾオキサゾール樹脂からなるシングルモード光導波路を作製することにより、その光導波路における光損失等の光導波特性の偏光波に対する相違を低減できる。

【0045】

【実施例】以下、実施例により本発明を更に詳しく説明するが、本発明はこれらに限定されない。

【0046】合成例1

1, 3-ジアミノ-4, 6-ジヒドロキシジフルオロベンゼン34.8部(0.2mol)を乾燥したジメチルアセトアミド200部に溶解し、ピリジン39.6部(0.5mol)を添加後、乾燥窒素下、-15℃でシクロヘキサン100部に2, 2'-ビス(トリフルオロメチル)-4, 4'-ビフェニレンジカルボン酸クロリド83.0部(0.2mol)を溶解したものを30分掛けて滴下した。滴下終了後、室温まで戻し、室温で5時間かく拌した。その後、反応溶液を蒸留水7Lに滴下し、沈殿物を集め、乾燥することによりポリベンゾオキサゾール前駆体(A)75.8部を得た。前駆体の分子量をゲル・パーミエーション・クロマトグラフィ(以下GPCと略記)を用いて測定した所、12,000であった。屈折率は1.511であった。

【0047】合成例2

1, 3-ジアミノ-4, 6-ジヒドロキシジフルオロベンゼン34.8部(0.2mol)を1-トリフルオロメチル-2, 4-ジアミノ-3, 5-ジヒドロキシジフルオロベンゼン41.8部(0.2mol)に置き換えた以外は合成例1と同様にして、ポリベンゾオキサゾール前駆体(B)72.8部を得た。前駆体(B)の分子量をGPCを用いて測定した所、13,000であった。屈折率は1.521であった。

【0048】合成例3

1, 3-ジアミノ-4, 6-ジヒドロキシジフルオロベ

ンゼン34. 8部(0. 2mol)を1, 3-ジアミノ-4, 6-ジエトキシジフルオロベンゼン46. 4部(0. 2mol)に、2, 2'-ビス(トリフルオロメチル)-4, 4'-ビフェニレンジカルボン酸クロリド83. 0部(0. 2mol)を1-トリフルオロメチルナフタレン-2, 6-ジカルボン酸クロリド64. 2部(0. 2mol)に置き換えた以外は、合成例1と同様にして、ポリベンゾオキサゾール前駆体(C)75. 8部を得た。前駆体(C)の分子量をGPCを用いて測定した所、14, 000であった。屈折率は1. 515であった。

【0049】合成例4

1, 3-ジアミノ-4, 6-ジヒドロキシジフルオロベンゼン34. 8部(0. 2mol)を2, 7-ジアミノ-3, 6-ジヒドロキシテトラフルオロナフタレン52. 4部(0. 2mol)に置き換えた以外は合成例1と同様にして、ポリベンゾオキサゾール前駆体(D)93. 4部を得た。前駆体(D)の分子量をGPCを用いて測定した所、13, 000であった。屈折率は1. 520であった。

【0050】合成例5

1, 3-ジアミノ-4, 6-ジヒドロキシジフルオロベンゼン34. 8部(0. 2mol)を1-トリフルオロメチル-3, 6-ジアミノ-2, 7-ジヒドロキシナフタレン51. 6部(0. 2mol)に置き換えた以外は合成例1と同様にして、ポリベンゾオキサゾール前駆体(E)部を得た。前駆体(E)の分子量をGPCを用いて測定した所、13, 000であった。屈折率は1. 518であった。

【0051】合成例6

1, 3-ジアミノ-4, 6-ジヒドロキシジフルオロベンゼン34. 8部(0. 2mol)を2, 6-ジアミノ-3, 7-ジエトキシテトラフルオロナフタレン85. 2部(0. 2mol)に、2, 2'-ビス(トリフルオロメチル)-4, 4'-ビフェニレンジカルボン酸クロリド83. 0部(0. 2mol)を1-ベンタフルオロエチルナフタレン-3, 7-ジカルボン酸74. 2部(0. 2mol)に置き換えた以外は合成例1と同様にして、ポリベンゾオキサゾール前駆体(F)75. 8部を得た。前駆体(F)の分子量をGPCを用いて測定した所、13, 000であった。屈折率は1. 524であった。

【0052】合成例7

1, 3-ジアミノ-4, 6-ジヒドロキシジフルオロベンゼン34. 8部(0. 2mol)を4, 4'-ジアミノ-3, 3'-ジヒドロキシ-5, 5'-トリフルオロメチルビフェニル70. 8部(0. 2mol)に置き換えた以外は合成例1と同様にして、ポリベンゾオキサゾール前駆体(G)74. 3部を得た。前駆体(G)の分子量をGPCを用いて測定した所、14, 000であ

た。屈折率は1. 596であった。

【0053】合成例8

1, 3-ジアミノ-4, 6-ジヒドロキシジフルオロベンゼン34. 8部(0. 2mol)を3, 4'-ジアミノ-4, 3'-ジヒドロキシ-6, 6'-トリフルオロメチルビフェニル70. 8部(0. 2mol)に、2, 2'-ビス(トリフルオロメチル)-4, 4'-ビフェニレンジカルボン酸クロリド83. 0部(0. 2mol)を1-ベンタフルオロエチルナフタレン-3, 7-ジカルボン酸74. 2部(0. 2mol)に置き換えた以外は合成例1と同様にして、ポリベンゾオキサゾール前駆体(H)78. 4部を得た。前駆体(H)の分子量をGPCを用いて測定した所、12, 000であった。屈折率は1. 600であった。

【0054】合成例9

1, 3-ジアミノ-4, 6-ジヒドロキシジフルオロベンゼン34. 8部(0. 2mol)を2, 2'-ビス(3-アミノ-4-ヒドロキシ-5-トリフルオロメチルフェニル)ヘキサフルオロプロパン73. 4部(0. 2mol)に置き換えた以外は合成例1と同様にして、ポリベンゾオキサゾール前駆体(I)77. 4部を得た。前駆体(I)の分子量をGPCを用いて測定した所、14, 000であった。屈折率は1. 535であった。

【0055】合成例10

1, 3-ジアミノ-4, 6-ジヒドロキシジフルオロベンゼン34. 8部(0. 2mol)を2, 2'-ビス(3-アミノ-4-ヒドロキシ-2-トリフルオロメチルフェニル)ヘキサフルオロプロパン73. 4部(0. 2mol)に置き換えた以外は合成例1と同様にして、ポリベンゾオキサゾール前駆体(J)78. 5部を得た行った。前駆体(J)の分子量をGPCを用いて測定した所、14, 000であった。屈折率は1. 545であった。

【0056】合成例11

1, 3-ジアミノ-4, 6-ジヒドロキシジフルオロベンゼン34. 8部(0. 2mol)を1, 3-ビス(4-アミノ-3-ヒドロキシフェニノキシ)ヘキサフルオロシクロブタン82. 0部(0. 2mol)に置き換えた以外は合成例1と同様にして、ポリベンゾオキサゾール前駆体(K)88. 5部を得た行った。前駆体(K)の分子量をGPCを用いて測定した所、13, 000であった。屈折率は1. 558であった。

【0057】合成例12

1, 3-ジアミノ-4, 6-ジヒドロキシジフルオロベンゼン34. 8部(0. 2mol)を2, 6-ビス(4-アミノ-3-ヒドロキシフェニノキシ)オクタフルオロフルオレン93. 2部(0. 2mol)に置き換えた以外は合成例1と同様にして、ポリベンゾオキサゾール前駆体(L)88. 5部を得た行った。前駆体(L)の分子量をGPCを用いて測定した所、15, 000で

あった。屈折率は1.571であった。

【0058】実施例1

光導波路の製造；合成例1で合成したポリベンゾオキサゾールの前駆体(A)をスピンコート法により、シリコン基板上に塗布して成膜した。形成した薄膜は、320℃で1時間加熱することにより硬化し、下部クラッド層とした。次いで、この上に合成例6で合成したポリベンゾオキサゾールの前駆体(F)を用いて、コア層をスピンコート法により形成した。下部クラッド膜とコア膜の間でインターミキシングはまったく認められなかった。形成したコア層は320℃で1時間加熱することにより硬化した。

【0059】次に、このコア層上に膜厚0.3μmのアルミニウム層を蒸着し、マスク層を形成した。次にこのアルミニウム層上にポジ型フォトリソスト(ジアゾナフトキノン-ノボラック樹脂系、東京応化製、商品名OFPR-800)をスピンコート法により塗布した後約95℃でプリベークを行った。次にパターン形成用のフォトマスク(Ti)を超高圧水銀ランプを用いて紫外線を照射した後ポジ型レジスト用現像液(TMAH：テトラメチルアンモニウムヒドロキシド水溶液、東京応化製、商品名NMD-3)を用いて現像した。その後、135℃でポストベークを行った。これにより線幅8μmを有する直線状のレジストパターンが得られた。次にアルミニウムのウェットエッチングを行い、レジストパターンをアルミニウム層に転写した。更にパターンニングされたアルミニウムをマスクとしてコア層のポリベンゾオキサゾールをドライエッチングにより加工した。次にポリベンゾオキサゾールの上層にあるアルミニウムをエッチング液で除去した。更にこの上に下部クラッド層と同じポリベンゾオキサゾールの前駆体(A)をスピンコートにより塗布した。この塗膜を320℃で1時間熱処理して上部クラッドを形成した。最後に光導波路の両端をダイシングソーで切り落として光の入出射端面を形成した。このようにしてアルミニウム基板上に埋め込み型シングルモード光導波路が得られた。

【0060】上記で得られた埋め込み型シングルモード光導波路の挿入損失を測定したところ、波長1.3μmで0.3dB/cm以下1.55μmで0.3dB/cm以下であった。また、挿入損失の偏波依存性は波長1.3μmでも波長1.55μmでも0.5dB/cm以下であった。さらに、この光導波路の損失は75℃/90%RHの条件以下においても1ヶ月以上変動しなかった。

【0061】実施例2～12は表-1の組み合わせで実施例1と同様にして行った。また、評価結果を表-1に示す。

【0062】比較例1

2、2'-ビス(トリフルオロメチル)-4,4'-ジアミノビフェニル6.4部(20.0mmol)と2,2'-ビス(3,4-ジカルボキシフェニル)ヘキサフルオロプロパン二無水物、及びジメチルアセトアミド86.6部に溶解させ窒素雰囲気下、室温で3日間攪拌し反応させ、ポリアミド酸(M)を得た。このポリアミド酸の分子量をGPCを用いて測定した所、14,000であった。屈折率は1.523であった。

【0063】上記で得られたポリアミド酸(M)をコア層に、合成例1で得られたポリベンゾオキサゾールの前駆体(A)を上部及び下部クラッド層に用いて、これら以外は、実施例1と同様にして、埋め込み型シングルモード光導波路を作製し、評価した。結果を表-1に示す。

【0064】

【表1】

表-1

	クラッド材 前駆体種	コア材 前駆体種	1.3μm 光損失	1.55μm 光損失
実施例1	A	F	0.3	0.3
実施例2	A	J	0.5	0.3
実施例3	B	F	0.2	0.5
実施例4	B	G	0.4	0.4
実施例5	C	H	0.3	0.3
実施例6	C	H	0.5	0.5
実施例7	D	J	0.5	0.4
実施例8	D	I	0.4	0.4
実施例9	E	H	0.5	0.3
実施例10	E	G	0.3	0.5
実施例11	A	K	0.2	0.3
実施例12	A	L	0.2	0.4
比較例1	A	M	0.8	0.9

【0065】

【発明の効果】本発明の光通信用のプラスチック光導波路用材料は、電気特性、耐熱性、及び透明性に優れ、低価格で、大面積化を実現することができ、特に、光通信に利用される近赤外波長領域で透明度が高く、光損失の小さい光導波路に有用である。

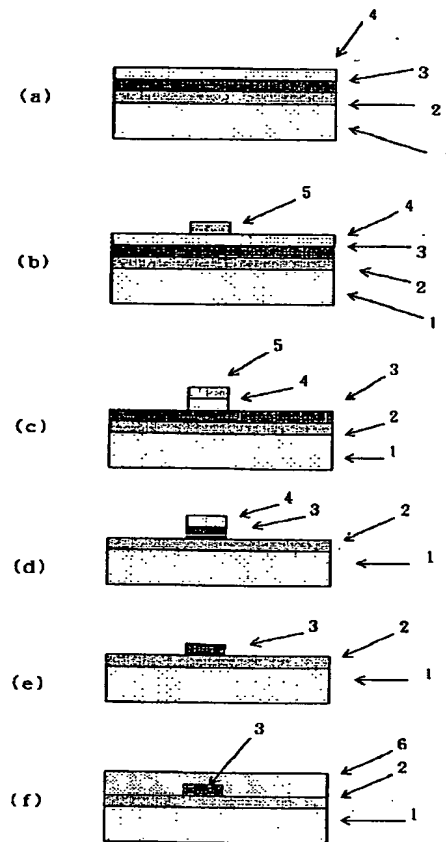
【図面の簡単な説明】

【図1】本発明による埋め込み型光導波路の作成方法の一例を示す工程図である。

【符号の説明】

- 1 基板
- 2 下部クラッド層
- 3 コア層
- 4 コアパターンを形成するためのマスク層
- 5 レジスト層
- 6 上部クラッド層

【図1】



フロントページの続き

Fターム(参考) 2H047 PA02 PA15 QA05
 4J043 PA02 PC015 PC016 PC115
 PC116 PC145 PC146 QB08
 RA05 RA52 SA06 SA54 SA71
 TA12 TA47 UA011 UA021
 UA022 UA031 UA032 UA041
 UA042 UA121 UA122 UA131
 UA132 UA231 UA261 UA262